

10/662, 897
Cited in the Spec.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 808 650 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
26.11.1997 Patentblatt 1997/48

(51) Int. Cl.⁶: **B01D 53/04**, B01D 53/08,
B01J 20/20

(21) Anmeldenummer: 97104824.4

(22) Anmeldetag: 21.03.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL

(30) Priorität: 18.05.1996 DE 19620129

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
60323 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Rolke, Dietrich, Dr.
65719 Hofheim (DE)
• Hohmann, Volker
63477 Maintal (DE)
• Fell, Hans-Jochen
61352 Bad Homburg (DE)

(54) **Verfahren zum Abtrennen von Schadstoffen aus Abgasen**

(57) Der Abgasstrom wird zum Abtrennen von Schadstoffen durch eine Schüttung eines körnigen Adsorptionsmittels geleitet. Die Schüttung besteht aus der Mischung eines körnigen kohlenstoffreichen Materials und eines körnigen Inertmaterials. Das Schüttgewicht des Inertmaterials beträgt das 0,8- bis 3-fache des Schüttgewichts des kohlenstoffhaltigen Materials. Vorzugsweise beträgt der Anteil des kohlenstoffreichen Materials in der Schüttung 5 bis 80 Gew.-%. Bei dem kohlenstoffreichen Material kann es sich zum Beispiel um Aktivkohle, Aktivkoks oder Braunkohlenkoks handeln. Als Inertmaterial kommt zum Beispiel silikatisches Gestein, Bimsstein, Lava, Schlacken, Verglasungsrückstände oder Feinkies in Frage.

not applicable
to claims

EP 0 808 650 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von Schadstoffen aus einem Abgasstrom, der durch eine Schüttung eines körnigen Adsorptionsmittels geleitet wird. Bei den Schadstoffen handelt es sich vorzugsweise um Quecksilber oder Quecksilberverbindungen, aber auch um polyzyklische oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dioxine und Furane sowie auch um andere Schwermetalle und/oder Schwermetallverbindungen.

Das Entfernen von insbesondere metallischem Quecksilber aus Gasen ist bekannt, in den US-Patenten 4 101 631, 4 500 327 und 4 814 152 werden hierfür Zeolithe oder Aktivkohle verwendet, die mit Schwefel imprägniert sind. Das aus DE-A-4326450 bekannte Verfahren arbeitet mit aluminiumarmen Zeolithen, die ebenfalls mit Schwefel imprägniert sein können.

Gase verschiedener Herkunft, insbesondere Abgase von Abfallverbrennungsanlagen, enthalten u.a. Staub, unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Halogenwasserstoffe, sowie Schwefeloxide, Stickstoffoxide, Schwermetalle und Schwermetallverbindungen, aber auch Dioxine und Furane. Zur Abscheidung dieser Stoffe werden verschiedene Reinigungsverfahren eingesetzt. Insbesondere für die Abscheidung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen sowie Dioxinen und Furanen ist üblicherweise eine zusätzliche Abscheidestufe als letzte Stufe vor dem Kamin erforderlich. Hierfür kann man kohlenstoffhaltige Pulver oder Schüttungen aus körniger Aktivkohle oder körnigem Aktivkoks verwenden. Nachteilig an diesen kohlenstoffhaltigen Materialien ist die latente Brandgefahr, wobei auch die Selbstentzündung möglich ist. Außerdem führt die Co-Adsorption von anderen Gasbestandteilen wie z.B. SO_2 - Spuren oft zur schnellen Erschöpfung und Versottung oder Verbackung des Adsorptionsmittels, wodurch es häufig gewechselt werden muß.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, beim eingangs genannten Verfahren der Brandgefahr und dem Problem des Versottens und Verbackens in der Schüttung zu begegnen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Schüttung aus der Mischung eines körnigen kohlenstoffreichen Materials und eines körnigen Inertmaterials besteht, wobei das Schüttgewicht des Inertmaterials das 0,8- bis 3-fache des Schüttgewichts des kohlenstoffhaltigen Materials beträgt. Die Beimischung des Inertmaterials ermöglicht lange Standzeiten und insbesondere auch hohe Abscheideleistungen für Schwermetalle, Dioxine und Furane. Im Dauerbetrieb treten weder Entzündungs- noch Selbstentwärmungserscheinungen auf, auch unterbleiben Versottung und Verbackungen. Freiwerdende Adsorptionswärme wird vom Inertmaterial aufgenommen und abgeleitet, so daß kein Hitzestau entsteht.

Die Schüttung, die aus der körnigen Mischung des kohlenstoffreichen Materials und des Inertmaterials besteht, kann vom Gas in vertikaler oder horizontaler Richtung durchströmt werden. Die Schüttung wird üblicherweise in einem Behälter als Festbett oder Wanderbett angeordnet. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Gas mit einer Leerrohr-Geschwindigkeit von 0,1 bis 0,5 m/sec durch die Schüttung zu leiten. Die Verweilzeit des Gases in der Schüttung ist von der Konzentration der abzuscheidenden Stoffe abhängig und liegt zumeist im Bereich von 0,5 bis 5 Sekunden.

Beispiele für das zu verwendende kohlenstoffreiche Material sind Aktivkohle, Aktivkoks oder Braunkohlenkoks. Das kohlenstoffreiche Material kann imprägniert sein, z.B. mit Schwefel oder Schwefelverbindungen. Als Inertmaterial kommt z.B. silikatisches Gestein, Bimsstein, Lava, Schlacke, Verglasungsrückstände oder Feinkies in Frage. Der Anteil des kohlenstoffreichen Materials in der Schüttung beträgt 5 bis 80 Gew.-% und vorzugsweise 20 bis 75 Gew.-%. Während der Gasstrom durch die Schüttung geleitet wird, liegen die Temperaturen in der Schüttung bei 20 bis 200°C. Das Inertmaterial soll hydrophob sein. Die Wasseraufnahme des Inertmaterials liegt vorzugsweise bei einem Gas mit 65% relativer Feuchte vorzugsweise unter 15 Gew.-% im Gleichgewichtszustand.

Das kohlenstoffreiche Material, das für die Schüttung verwendet wird, und auch das Inertmaterial haben Körnungen im Bereich von 0,5 bis 10 mm. Vorzugsweise ist das Inertmaterial etwas grobkörniger, wobei mindestens 80 Gew.-% Körnungen im Bereich von 1 bis 6 mm aufweisen.

Bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen wurde die Hg-Abscheidung in erfindungsgemäßen Schüttungen gemessen. Bei einem Anteil von nur 30 Gew.-% Formaktivkohle und nur einer Sekunde Gasverweilzeit konnten Abscheidegrade z.B. für Quecksilberverbindungen oder für metallisches Quecksilber größer 99% über längere Zeit nachgewiesen werden. Somit braucht die Mischung nur eine geringe Menge an kohlenstoffhaltigem Material zu enthalten. Die Mischung hat außerdem den Vorteil, daß Abscheideleistungen durch Einstellung des Mischungsverhältnisses in weiten Grenzen variiert werden können. Dadurch ergibt sich auch im Hinblick auf die Schichtdicke und den davon direkt abhängigen Gasdruckverlust eine hohe Flexibilität. Außerdem läßt der Einsatz grobkörniger Materialien, z.B. Formaktivkohle, auch eine zusätzliche Schwefel Imprägnierung zu, um noch höhere Abscheideleistungen oder auch die selektive Abscheidung von elementar vorliegenden Schwermetallen hohen Dampfdruckes, vor allem Quecksilber, zu erzielen.

Solch eine Festbettschüttung als letzte Stufe vor dem Kamin kann somit auch die Aufgabe eines Sicherheitsfilters im Falle von Durchschlägen aus der vorgeschalteten Abgasreinigung für alle Schadstoffe erfüllen und fungiert auch als Filter für Reststaub. Das Inertmaterial nimmt nur geringe Mengen SO_2 auf bzw. bildet nur wenige Prozente an Schwefelsäure. Durch das Speichervermögen der Aktivkohle einerseits und die trennende Wirkung des Inertmaterials andererseits wird eine Durchfeuchtung der Schüttung und das Verkleben durch Versottung vermieden. Es zeigte sich, daß

selbst bei mehr als 70 Gew.-% Schwefelsäurebeladung des Aktivkohleanteils kein Versottungseffekt auftrat. Bei Verwendung von reiner Aktivkohle oder Aktivkoks setzt die Versottung schon bei wesentlich geringeren Säurebeladungen ein.

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin führte Untersuchungen an Mischungen von Aktivkohle und Vulkangestein (Lava) durch, wobei Gewichtsverhältnisse von 70:30, 50:50 und 30:70 vorlagen. Dabei wurden keine Anzeichen für das Entstehen gefährlicher Temperaturentwicklungen mit der Möglichkeit der Selbstentzündung gefunden.

Beispiel 1:

In einem Langzeitversuch von 18 Monaten Dauer wird das Abgas einer großtechnischen Abfallverbrennungsanlage durch einen Adsorptionsfilter geleitet, dessen Festbett eine Mischung aus 30 Gew.-% Aktivkohle und 70 Gew.-% Lava ist. Am Ende des Versuchs liegt die Abscheideleistung für Hg und Hg-Verbindungen unverändert bei mehr als 95%, es wurden keine Versottung, kein Temperaturanstieg und keine CO-Entwicklung beobachtet.

Beispiel 2:

Im Laborversuch besteht die Schüttung aus 70 Gew.-% Bimsstein mit Körnung 2-6 mm und 30 Gew.-% Aktivkohle von etwa 4mm Korngröße. Aufwärts durch die Schüttung wird HgCl_2 -haltige Luft geleitet, nach 700 Stunden wird die HgCl_2 -Konzentration verringert.

Schüttungsdurchmesser:	36 mm
Schüttungshöhe:	360 mm
Temperatur in der Schüttung:	80 °C
Temperatur des Gases:	60 °C
Gasgeschwindigkeit, effektiv:	30 cm/sec.

Es wird gemessen (Hg-A = Hg-Gehalt am Eingang
Hg-B = Hg-Gehalt am Ausgang):

Laufzeit (h)	Hg-A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hg-B ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	% Abscheidung
70	273	1	99,6
550	271	1	99,6
715	113	2	98,2
932	113	2	98,2

Beispiel 3:

In einem weiteren Laborversuch liegt die Temperatur des HgCl_2 -haltigen Gases bei 70 °C, im übrigen wird wie im Beispiel 2 gearbeitet. Es wurde gefunden:

Laufzeit (h)	Hg-A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hg-B ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	% Abscheidung
240	60	1	98,3
1595	98	1,8	98,2
2095	91	1	98,9
3072	130	1,6	99,2
3720	137	1	99,2
4647	129	1	99,2
6110	128	1,5	99,8
6686	171	1	99,4
7690	93	1	98,9

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtrennen von Schadstoffen aus einem Abgasstrom, der durch eine Schüttung eines körnigen Adsorptionsmittels geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Schüttung aus der Mischung eines körnigen kohlenstoffreichen Materials und eines körnigen Inertmaterials besteht, wobei das Schüttgewicht des Inertmaterials das 0,8- bis 3-fache des Schüttgewichts des kohlenstoffhaltigen Materials beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als kohlenstoffreiches Material Aktivkohle, Aktivkoks oder Braunkohlenkoks verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Inertmaterial silikatisches Gestein, Bimsstein, Lava, Schlacken, Verglasungsrückstände oder Feinkies verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des kohlenstoffreichen Materials in der Schüttung 5 bis 80 Gew.-% beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturen in der Schüttung 20 bis 200°C betragen, während der Gasstrom hindurchgeleitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Körnung des Adsorptionsmittels und des Inertmaterials im Bereich von 0,5 bis 10 mm liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Schüttung in einem Behälter ein Festbett oder Wanderbett bildet, wobei das Bett vertikal oder horizontal vom Abgas durchströmt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß Schwermetalle und/oder Schwermetallverbindungen und/oder polyzyklische oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dioxine und Furane aus dem Gasstrom entfernt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß elementare Schwermetalle aus einem Abgasstrom abgeschieden werden, wobei man kohlenstoffreiches Material verwendet, das mindestens teilweise mit Schwefel imprägniert ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 4824

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 43 39 777 A (KRC UMWELTECHNIK GMBH) 24.Mai 1995 * das ganze Dokument *	1-5,7,8	B01D53/04 B01D53/08 B01J20/20
X	WO 94 17900 A (RHEINISCHE KALKSTEINWERKE ; KIENOW EKKEHARD (DE); MORUN BERND (DE);) 18.August 1994 * Seite 1, Absatz 1 - Seite 2, Absatz 2 * * Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1 *	1,2,4,7,8	
X	DE 43 39 072 A (BISCHOFF GASREINIGUNG) 18.Mai 1995 * Seite 2, Zeile 3 - Zeile 60; Ansprüche 1-3 *	1,2,4,7-9	
X	EP 0 479 350 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 8.April 1992 * Seite 3, Zeile 58 - Seite 4, Zeile 16; Ansprüche 1-8 *	1-5,7,8	
A	US 5 308 590 A (KERSEY LARRY M ET AL) 3.Mai 1994 * Ansprüche 1-13; Abbildungen 1,6; Beispiele 1,2 *	1,3,5-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B01D B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19.Juni 1997	Prüfer Eijkenboom, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus einem anderen Gebiet angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01.92 (P04.02)